

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-216313

(43)Date of publication of application : 27.08.1996

(51)Int.Cl.

B32B 7/02
B32B 17/04
B32B 27/04
B32B 27/38
C08J 5/24
C08L 63/00
C08L 63/00
H05K 1/03

(21)Application number : 07-023607

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.02.1995

(72)Inventor : NEGISHI HARUMI
SUGIMURA TAKESHI
TAKANO MARE

(54) HIGH-DIELECTRIC CONSTANT LAMINATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a laminate having a high dielectric constant, a low tangent of the loss angle, and good cutting properties and dimensional stability.

CONSTITUTION: A prepreg is obtained by loading 80-250 pts.wt. inorganic powder having a dielectric constant of 10 or more per 100 pts.wt. of thermosetting resin, that is prepared by compounding (a) epoxy resin, (b) phenol-added conjugated diene polymer, and (c) curing accelerator, impregnating a glass cloth or a nonwoven glass cloth with the compound, and drying the impregnated cloth. A high-dielectric constant laminate is formed by lamination molding the prepreg.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.05.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-11573

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 23.06.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 2 1 6 3 1 3

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 8 月 27 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B	7/02	1 0 4	B 3 2 B	7/02 1 0 4
	17/04			17/04 A
	27/04			27/04 Z
	27/38			27/38
C 0 8 J	5/24	C F C	C 0 8 J	5/24 C F C
審査請求	未請求	請求項の数 4	OL	(全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 7 - 23607

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 2 月 13 日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 根岸 春巳

茨城県下館市大字小川 1500 番地 日立化成
工業株式会社下館工場内

(72) 発明者 杉村 猛

茨城県下館市大字小川 1500 番地 日立化成
工業株式会社下館工場内

(72) 発明者 高野 希

茨城県下館市大字小川 1500 番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内

(74) 代理人 弁理士 廣瀬 章

(54) 【発明の名称】 高誘電率積層板

(57) 【要約】

【目的】 高誘電率、低誘電正接で、切削性加工性及び寸法安定性の良好な積層板。

【構成】 (a) エポキシ樹脂、(b) フェノール類付加共役ジエン系重合体、及び (c) 硬化促進剤を配合してなる熱硬化性樹脂 100 重量部に対し誘電率が 10 以上の無機粉末を 80 ~ 250 重量部添加し、ガラス布もしくはガラス不織布に含浸乾燥して得たプリプレグを積層成形してなる事の特徴とする高誘電率積層板。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) エポキシ樹脂、(b) フェノール類付加共役ジエン系重合体、及び(c) 硬化促進剤を配合してなる熱硬化性樹脂 100 重量部に対し誘電率が 10 以上の無機粉末を 80~250 重量部添加し、ガラス布もしくはガラス不織布に含浸乾燥して得たプリプレグを積層成形してなる事を特徴とする高誘電率積層板。

【請求項 2】 エポキシ樹脂が 25℃における粘度が 100 Pa・s 以下のエポキシ樹脂を少なくとも 0.1 重量部以上含む単独又は 2 種類以上のエポキシ樹脂である請求項 1 記載の高誘電率積層板。

【請求項 3】 フェノール類付加共役ジエン系重合体がフェノール類付加ブタジエン系重合体である請求項 1 又は 2 記載の高誘電率積層板。

【請求項 4】 硬化促進剤が第 2 級のアミン基がマスクされたイミダゾール化合物である請求項 1、2 又は 3 記載の高誘電率積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は誘電率の高い特徴を有する積層板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年電子技術の多様な発展にともない、電子装置に用いる絶縁材料にも多様な性能が要求されるようになってきている。特にプリント配線板は極めて広範囲の用途に使用され基板に対する要求特性も益々多岐にわたっている。このような状況のもと誘電特性に関する要求も数多い。これまでプリント配線板における高速伝搬、高特性インピーダンス、配線板の薄型化、クロストークの減少などを目的として低誘電率配線板の開発を行ってきたが、一方高周波、マイクロウェーブ回路その他配線板における遅延回路の形成、低インピーダンス回路における配線板の特性インピーダンスの整合、配線パターンの細密化、基板自身にコンデンサー効果を持たせた素子の複合回路化等の要求から高誘電率積層板が必要とされている。そこで、従来の積層板やプリント配線板用銅張積層板用のフェノール樹脂、エポキシ樹脂等や低誘電率樹脂のフッ素樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂等に高誘電率の無機粉末を添加し、ガラス布もしくはガラス不織布に含浸乾燥して得たプリプレグを積層成形してなる高誘電率積層板が提案されていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、従来の積層板やプリント配線板用銅張積層板用のフェノール樹脂、エポキシ樹脂等の一般の熱硬化性樹脂に高誘電率の充填剤を添加しただけでは誘電正接が低くはならない。また、低誘電率樹脂のフッ素樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂等の樹脂に高誘電率の充填剤を添加した場合は誘電正接は低くなるが、高誘電率を得るために充填剤の添加量が増加してしまい、積層板のドリル加工性、切削

加工性の低下及び寸法変化が大きくなる等の問題が生じる。そこで、本発明はこれらの欠点を改良した高誘電率・低誘電正接の積層板を提案するものである。

【0004】

【課題を解決しようとする手段】 本発明は従来になり高誘電率の積層板を得んとして研究した結果、積層板中に誘電率の高い無機粉末を分散含有せしめることにより誘電率の高い積層板が得られることの知見を利用し、更にこの知見に基づき種々研究を進めて本発明を完成するに至ったものである。その目的とするところは誘電率が高く、誘電正接が低い絶縁層を有し通常のガラス布エポキシ銅張積層板等と全く同様な工程でプリント配線板へ加工が可能な積層板を提供することにある。

【0005】 本発明はエポキシ樹脂、フェノール類付加共役ジエン系重合体、及び、硬化促進剤を配合してなる熱硬化性樹脂 100 重量部に対し誘電率が 10 以上の無機粉末を 80~250 重量部添加し、ガラス布もしくはガラス不織布に含浸乾燥して得たプリプレグを積層成形してなる事を特徴とする高誘電率積層板に関するものである。本発明で用いられるエポキシ樹脂としては、その種類は特に限定されない。

【0006】 例えば、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、サリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂、その他二官能フェノール類のジグリシジルエーテル化物、二官能アルコール類のジグリシジルエーテル化物、及びそれらのハロゲン化物、水素添加物などがある。

【0007】 これらは、何種類かを併用しても良い。25℃における粘度が 100 Pa・s 以下のエポキシ樹脂としては、分子内に 2 個以上のエポキシ基を持つ化合物であればその種類をとわないが、反応性や基材への含浸性が良好なビスフェノール A 型エポキシ樹脂が好ましい。25℃における粘度が 100 Pa・s 以下のエポキシ樹脂としては、分子内に 2 個以上のエポキシ基を持つ化合物であればその種類をとわないが、反応性や基材への含浸性が良好なビスフェノール A 型エポキシ樹脂が好ましい。

【0007】 25℃における粘度が 100 Pa・s 以下のエポキシ樹脂の配合量としては、他のエポキシ樹脂 100 重量部に対して 0.1 重量部以上が好ましい。0.1 重量部未満ではワニスの粘度が低下せず、基材への含浸性が向上しない。フェノール類付加共役ジエン系重合

体としては、フェノール類の付加量は生成付加重合体 100g に対し、フェノール性水酸基が 0.1~1.0 mol 量になるように調整するのが望ましく、特に 0.25 mol 以下が好ましい。フェノール類の付加量がこの範囲より大きいと誘電特性が低下し、この範囲より小さいと耐熱性が低下する。

【0008】ここで用いるフェノール類としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、*tert*-ブチルフェノール、アミルフェノール、ヘキシルフェノール等の単官能フェノール類やヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ピフェノール等の二官能フェノール類とその異性体及びハロゲン化物、ピロガロール、ヒドロキシヒドロキノン、フロログリシン、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノール A ノボラック等の多官能フェノール類等があり、これらを単独又は 2 種類以上併用する。

【0009】また、このようなフェノール類付加共役ジエン系重合体としては限定はないが、誘電特性、耐熱性の面からフェノール類付加ブタジエン共重合体が望ましい。硬化促進剤としてはイミダゾール化合物、有機リン化合物、第 3 級アミン、第 4 級アンモニウム塩等が用いられるが、第 2 級アミノ基をアクリロニトリル、イソシアネート、メラミン、アクリレート等でマスクしたイミダゾール化合物を用いるとプリプレグの保存安定性がよく好ましい。

【0010】ここで用いられるイミダゾール化合物としては、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾリン、2-メチル-4-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾリン、2,4-ジメチルイミダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリン等があり、マスク化剤としてはアクリロニトリル、フェニレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンビスフェニルイソシアネート、メラミンアクリレート等がある。

【0011】これらの硬化促進剤は何種類かを併用しても良く、配合量は好ましくは、エポキシ樹脂 100 重量部に対して 0.01~5 重量部である。0.01 重量部より少ないと効果は小さく、5 重量部より多いとワニス及びプリプレグの保存安定性が低下する。本発明の熱硬

化性樹脂は溶剤に溶解してワニスとし、基材に塗布、含浸する。溶剤としては、アルコール系、エーテル系、ケトン系、アミド系、芳香族炭化水素系、エステル系、ニトリル系等がある。

【0012】また、本発明において用いられる無機粉末は誘電率が 10 以上望ましくは 30 以上、誘電正接が 0.005 以下のものであり、特に限定はないが、このようなものとしては例えば二酸化チタン系セラミック、チタン酸バリウム系セラミック、チタン酸鉛系セラミック、チタン酸ストロンチウム系セラミック、チタン酸カルシウム系セラミック、チタン酸ビスマス系セラミック、チタン酸マグネシウム系セラミック、ジルコン酸鉛系セラミックなどが挙げることができる。これらは、単独または 2 種類以上を混合して用いてもよい。なお、前記二酸化チタン系セラミックとは、組成的には、二酸化チタンのみを含む系、または二酸化チタンに他の少量の添加物を含む系で、主成分である二酸化チタンの結晶構造が保持されているものである。

【0013】他の系のセラミックもこれと同様である。二酸化チタンは TiO_2 で示される物質で種々の結晶構造を有するものがあるが、誘電体セラミックとして使用されるのは、その中のルチル構造のものである。無機粉末の粒子径としては、約 $50\mu m$ 以下のものを用いることができるが、好ましくは 0.1~ $20\mu m$ 、さらに好ましくは 0.5~ $7\mu m$ の範囲のものである。これは無機粉末の粒子径が大きいと樹脂への均一分散、混合が困難になりまた積層板の特性に不都合をもたらす。逆に小さすぎると取扱が悪くなるなどのおそれがある。

【0014】無機粉末の樹脂への添加量としては、誘電率を高める上では多いほど良いが通常は 80~250 重量部、好ましくは 100~200 重量部である。これは無機粉末の添加量が増加するに従い樹脂への均一分散、混合が困難になりまた積層後の機械的強度の低下が見られ逆に添加量が少ないと誘電率が十分に高くないためである。次に積層板の作製方法について述べる。無機粉末を 80~250 重量部ワニス中に均一分散・混合し、ガラス布もしくはガラス不織布に含浸乾燥させプリプレグを作製する。積層板はプリプレグを必要枚数重ね合わせ積層成形することにより得られる。

【0015】

【作用】従来の高誘電率積層板は誘電正接が大きい樹脂を用いるため積層板の誘電正接が大きくなり、信号の伝送損失が大きくなってしまふ。また誘電率が小さい樹脂を用いた場合積層板の誘電率の目標を達成するためには無機粉末の添加量が増加し、成形歪みが大きくなり、寸法変化が大きくなったり、積層板の切削加工性等が低下してしまっていた。そこで、本発明が提案したように樹脂を限定することにより、無機粉末の添加量を抑え、成形歪みを減少させた高誘電率・低誘電正接積層板が得られた。

【0016】

【実施例】

実施例1

臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（臭素含有量50%、エポキシ当量400）100重量部とフェノール類付加ポリブタジエン（ポリブタジエン100gに対するフェノール付加量0.25mol、水酸基当量410）88重量部とメチルエチルケトンで溶解し、硬化促進剤としてイソシアネートマスキミダゾールを0.5重量部配合してなるワニス（固形分100重量部）に対しチタン酸ストロンチウム粉末（富士チタン工業製）を165重量部加え均一に分散するように混合し厚さ0.1mm重量104g/m²のガラス布（日東紡績社製WE116E）に成形厚さが0.15mmになるように塗布、乾燥したプリプレグを作製した。このプリプレグを4枚重ね温度170℃、圧力3MPa120分加熱、加圧して積層板を得た。

【0017】実施例2

フェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量185）10重量部及び臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（臭素含有量50%、エポキシ当量400）90重量部とフェノール類付加ポリブタジエン（ポリブタジエン100gに対するフェノール付加量0.3mol、水酸基当量315）88重量部とメチルエチルケトンで溶解し、硬化促進剤として1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールを0.3重量部配合してなるワニス（固形分100重量部）に対しチタン酸ストロンチウム粉末（富士チタン工業製）を170重量部加え均一に分散するように混合し厚さ0.1mm、重量104g/m²のガラス布（日東紡績社製WE116E）に成形厚さが0.15mmになるように塗布、乾燥したプリプレグを作製した。このプリプレグを4枚重ね温度170℃、圧力3MPa120分加熱、加圧して積層板を得た。

【0018】比較例1

エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ製エピコート100*

*1) に対しジシアンジアミドを0.8当量加えた樹脂ワニス（固形分100重量部）に対しチタン酸ストロンチウム粉末（富士チタン工業製）を130重量部加え均一に分散するように混合し厚さ0.1mm重量104g/m²のガラス布（日東紡績社製WE116E）に成形厚さが0.15mmになるように塗布、乾燥したプリプレグを作製した。このプリプレグを4枚重ね温度170℃、圧力3MPa120分加熱、加圧して積層板を得た。

10 【0019】比較例2

ポリフェニレンエーテル樹脂（固形分100重量部）に対しチタン酸ストロンチウム粉末（富士チタン工業製）を270重量部加え均一に分散するように混合し厚さ0.1mm重量104g/m²のガラス布（日東紡績社製WE116E）に成形厚さが0.15mmになるように塗布、乾燥したプリプレグを作製した。このプリプレグを4枚重ね温度170℃、圧力3MPa120分加熱、加圧して積層板を得た。

【0020】比較例3

20 エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ製エピコート1001) に対しジシアンジアミドを0.8当量加え混合し、厚さ0.1mm重量104g/m²のガラス布に成形後の厚さが0.15mmになるように塗布、乾燥したプリプレグを作製した。次にこのプリプレグを4枚重ね170℃3MPa120分加熱、加圧して積層板を得た。

【0021】得られた積層板について、誘電率、誘電正接、切削加工性及び170℃の恒温槽に0.5時間保持（E-0.5/170）前後における寸法変化率を調べた。その結果を表1に示す。表1から、本発明の積層板は、誘電正接が小さく、切削加工性及び寸法安定性共に良好であるが、比較例1の積層板は誘電正接が大きく、比較例2の積層板は切削加工性が悪く、また、寸法変化も大きくなっていることがわかる。

【0022】

【表1】

項目	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
板厚 (mm)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
誘電率	10	10	10	10	4.7
誘電正接	0.006	0.007	0.015	0.005	0.018
切削加工性	○	○	○	×	○
寸法変化率 (%)	0.018	0.019	0.018	0.045	0.015

【0023】

【発明の効果】本発明で得られる高誘電率積層板は従来の高誘電率積層板に比べ、誘電正接が小さく、切削加工性が良好であり、寸法安定性が小さい特徴がある。ま

た、本発明による積層板は通常の積層板の製造設備で生産が可能でありさらに通常の積層板と同様に穴明け、めっき、半田処理等の後加工が可能であることから工業的な誘電率の高いプリント配線板の製造に好適である。

【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 2 月 28 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】高誘電率積層板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) エポキシ樹脂、(b) フェノール類付加共役ジエン系重合体、及び (c) 硬化促進剤を配合してなる熱硬化性樹脂 100 重量部に対し誘電率が 10 以上の無機粉末を 80～250 重量部添加し、ガラス布もしくはガラス不織布に含浸乾燥して得たプリプレグを積層成形してなる事を特徴とする高誘電率積層板。

【請求項 2】 エポキシ樹脂が 25℃における粘度が 100 Pa・s 以下のエポキシ樹脂を少なくとも 0.1 重量部以上含む単独又は 2 種類以上のエポキシ樹脂である請求項 1 記載の高誘電率積層板。

【請求項 3】 フェノール類付加共役ジエン系重合体がフェノール類付加ブタジエン共重合体である請求項 1 又は 2 記載の高誘電率積層板。

【請求項 4】 硬化促進剤が第 2 級のアミノ基がマスクされたイミダゾール化合物である請求項 1、2 又は 3 記載の高誘電率積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は誘電率の高い特徴を有する積層板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年電子技術の多様な発展にともない、電子装置に用いる絶縁材料にも多様な性能が要求されるようになってきている。特にプリント配線板は極めて広範囲の用途に使用され基板に対する要求特性も益々多岐にわたっている。このような状況のもと誘電特性に関する要求も数多い。これまでプリント配線板における高速伝搬、高特性インピーダンス、配線板の薄型化、クロストークの減少などを目的として低誘電率配線板の開発を行ってきたが、一方高周波、マイクロウェーブ回路その他配線板における遅延回路の形成、低インピーダンス回路における配線板の特性インピーダンスの整合、配線パターンの細密化、基板自身にコンデンサー効果を持たせた素子の複合回路化等の要求から高誘電率積層板が必要とされている。そこで、従来の積層板やプリント配線板用銅張積層板用のフェノール樹脂、エポキシ樹脂等や低誘電率樹脂のフッ素樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂等に高誘電率の無機粉末を添加し、ガラス布もしくはガラス不織布に含浸乾燥して得たプリプレグを積層成形してなる高誘電率積層板が提案されていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところが、従来の積層板やプリント配線板用銅張積層板用のフェノール樹脂、エポキシ樹脂等の一般の熱硬化性樹脂に高誘電率の充填剤を添加しただけでは誘電正接が低くはならない。また、低誘電率樹脂のフッ素樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂等の樹脂に高誘電率の充填剤を添加した場合は誘電正接は低くはなるが、高誘電率を得るために充填剤の添加量が増加してしまい、積層板のドリル加工性、切削加工性の低下及び寸法変化が大きくなる等の問題が生じる。そこで、本発明はこれらの欠点を改良した高誘電率・低誘電正接の積層板を提案するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は従来にない高誘電率の積層板を得んとし研究した結果、積層板中に誘電率の高い無機粉末を分散含有せしめることにより誘電率の高い積層板が得られることの知見を利用し、更にこの知見に基づき種々研究を進めて本発明を完成するに至ったものである。その目的とするところは誘電率が高く、誘電正接が低い絶縁層を有し通常のガラス布エポキシ銅張積層板等と全く同様な工程でプリント配線板へ加工が可能な積層板を提供することにある。

【0005】本発明はエポキシ樹脂、フェノール類付加共役ジエン系重合体、及び、硬化促進剤を配合してなる熱硬化性樹脂 100 重量部に対し誘電率が 10 以上の無機粉末を 80～250 重量部添加し、ガラス布もしくはガラス不織布に含浸乾燥して得たプリプレグを積層成形してなる事を特徴とする高誘電率積層板に関するものである。本発明で用いられるエポキシ樹脂としては、その種類は特に限定されない。

【0006】例えば、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、サリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂、その他二官能フェノール類のジグリシジルエーテル化物、二官能アルコール類のジグリシジルエーテル化物、及びそれらのハロゲン化物、水素添加物などがある。

【0007】これらは、何種類かを併用しても良い。25℃における粘度が 100 Pa・s 以下のエポキシ樹脂としては、分子内に 2 個以上のエポキシ基を持つ化合物であればその種類をとわないが、反応性及び基材への含浸性が良好なビスフェノール A 型エポキシ樹脂が好まし

い。

【0008】25℃における粘度が100Pa・s以下のエポキシ樹脂の配合量としては、他のエポキシ樹脂100重量部に対して0.1重量部以上が好ましい。0.1重量部未満ではワニスの粘度が低下せず、基材への含浸性が向上しない。フェノール類付加共役ジエン系重合体としては、フェノール類の付加量は生成付加重合体100gに対し、フェノール性水酸基が0.1~1.0mol量になるように調整するのが望ましく、特に0.25mol以下が好ましい。フェノール類の付加量がこの範囲より大きいと誘電特性が低下し、この範囲より小さいと耐熱性が低下する。

【0009】ここで用いるフェノール類としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、*tert*-ブチルフェノール、アミルフェノール、ヘキシルフェノール等の単官能フェノール類やヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノール等の二官能フェノール類とその異性体及びハロゲン化物、ピロガロール、ヒドロキシヒドロキノン、フロログリシン、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック等の多官能フェノール類等があり、これらを単独又は2種類以上併用する。

【0010】また、このようなフェノール類付加共役ジエン系重合体としては限定はないが、誘電特性、耐熱性の面からフェノール類付加ブタジエン共重合体が望ましい。硬化促進剤としてはイミダゾール化合物、有機リン化合物、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等が用いられるが、第2級アミノ基をアクリロニトリル、イソシアネート、メラミン、アクリレート等でマスクしたイミダゾール化合物を用いるとプリプレグの保存安定性がよく好ましい。

【0011】ここで用いられるイミダゾール化合物としては、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾリン、2-メチル-4-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾリン、2,4-ジメチルイミダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリン等があり、マスク化剤としてはアクリロニトリル、フェニレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンビスフェニルイソシアネート、メラミンアクリレート等があ

る。

【0012】これらの硬化促進剤は何種類かを併用しても良く、配合量は好ましくは、エポキシ樹脂100重量部に対して0.01~5重量部である。0.01重量部より少ないと効果は小さく、5重量部より多いとワニス及びプリプレグの保存安定性が低下する。本発明の熱硬化性樹脂は溶剤に溶解してワニスとし、基材に塗布、含浸する。溶剤としては、アルコール系、エーテル系、ケトン系、アミド系、芳香族炭化水素系、エステル系、ニトリル系等がある。

【0013】また、本発明において用いられる無機粉末は誘電率が10以上望ましくは30以上、誘電正接が0.005以下のものであり、特に限定はないが、このようなものとしては例えば二酸化チタン系セラミック、チタン酸バリウム系セラミック、チタン酸鉛系セラミック、チタン酸ストロンチウム系セラミック、チタン酸カルシウム系セラミック、チタン酸ビスマス系セラミック、チタン酸マグネシウム系セラミック、ジルコン酸鉛系セラミックなどを挙げることができる。これらは、単独または2種類以上を混合して用いてもよい。なお、前記二酸化チタン系セラミックとは、組成的には、二酸化チタンのみを含む系、または二酸化チタンに他の少量の添加物を含む系で、主成分である二酸化チタンの結晶構造が保持されているものである。

【0014】他の系のセラミックもこれと同様である。二酸化チタンはTiO₂で示される物質で種々の結晶構造を有するものがあるが、誘電体セラミックとして使用されるのは、その中のルチル構造のものである。無機粉末の粒子径としては、約50μm以下のものを用いることができるが、好ましくは0.1~20μm、さらに好ましくは0.5~7μmの範囲のものである。これは無機粉末の粒子径が大きいと樹脂への均一分散、混合が困難になりまた積層板の特性に不都合をもたらす。逆に小さすぎると取扱が悪くなるなどのおそれがある。

【0015】無機粉末の樹脂への添加量としては、誘電率を高める上では多いほど良いが通常は80~250重量部、好ましくは100~200重量部である。これは無機粉末の添加量が増加するに従い樹脂への均一分散、混合が困難になりまた積層後の機械的強度の低下が見られ逆に添加量が少ないと誘電率が充分に高くないためである。次に積層板の作製方法について述べる。無機粉末を80~250重量部ワニス中に均一分散・混合し、ガラス布もしくはガラス不織布に含浸乾燥させプリプレグを作製する。積層板はプリプレグを必要枚数重ね合わせ積層成形することにより得られる。

【0016】

【作用】従来の高誘電率積層板は誘電正接が大きい樹脂を用いるため積層板の誘電正接が大きくなり、信号の伝送損失が大きくなってしまふ。また誘電率が小さい樹脂を用いた場合積層板の誘電率の目標を達成するためには

無機粉末の添加量が増加し、成形歪みが大きくなり、寸法変化が大きくなったり、積層板の切削加工性等が低下してしまっていた。そこで、本発明が提案したように樹脂を限定することにより、無機粉末の添加量を抑え、成形歪みを減少させた高誘電率・低誘電正接積層板が得られた。

【0017】

【実施例】

実施例1

臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（臭素含有量50%、エポキシ当量400）100重量部とフェノール類付加ポリブタジエン（ポリブタジエン100gに対するフェノール付加量0.25mol、水酸基当量410）88重量部とメチルエチルケトンで溶解し、硬化促進剤としてイソシアネートマスキミダゾールを0.5重量部配合してなるワニス（固形分100重量部）に対しチタン酸ストロンチウム粉末（富士チタン工業製）を165重量部加え均一に分散するように混合し厚さ0.1mm重量104g/m²のガラス布（日東紡績社製WE116E）に成形厚さが0.15mmになるように塗布、乾燥したプリプレグを作製した。このプリプレグを4枚重ね温度170℃、圧力3MPa120分加熱、加圧して積層板を得た。

【0018】実施例2

フェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量185）100重量部及び臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（臭素含有量50%、エポキシ当量400）90重量部とフェノール類付加ポリブタジエン（ポリブタジエン100gに対するフェノール付加量0.3mol、水酸基当量315）88重量部とをメチルエチルケトンで溶解し、硬化促進剤として1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールを0.3重量部配合してなるワニス（固形分100重量部）に対しチタン酸ストロンチウム粉末（富士チタン工業製）を170重量部加え均一に分散するように混合し厚さ0.1mm、重量104g/m²のガラス布（日東紡績社製WE116E）に成形厚さが0.15mmになるように塗布、乾燥したプリプレグを作製した。このプリプレグを4枚重ね温度170℃、圧力3MPa120分加熱、加圧して積層板を得

た。

【0019】比較例1

エポキシ樹脂（油化シエルエポキシ製エピコート1001）に対しジシアンジアミドを0.8当量加えた樹脂ワニス（固形分100重量部）に対しチタン酸ストロンチウム粉末（富士チタン工業製）を130重量部加え均一に分散するように混合し厚さ0.1mm重量104g/m²のガラス布（日東紡績社製WE116E）に成形厚さが0.15mmになるように塗布、乾燥したプリプレグを作製した。このプリプレグを4枚重ね温度170℃、圧力3MPa120分加熱、加圧して積層板を得た。

【0020】比較例2

ポリフェニレンエーテル樹脂（固形分100重量部）に対しチタン酸ストロンチウム粉末（富士チタン工業製）を270重量部加え均一に分散するように混合し厚さ0.1mm重量104g/m²のガラス布（日東紡績社製WE116E）に成形厚さが0.15mmになるように塗布、乾燥したプリプレグを作製した。このプリプレグを4枚重ね温度170℃、圧力3MPa120分加熱、加圧して積層板を得た。

【0021】比較例3

エポキシ樹脂（油化シエルエポキシ製エピコート1001）に対しジシアンジアミドを0.8当量加え混合し、厚さ0.1mm重量104g/m²のガラス布に成形後の厚さが0.15mmになるように塗布、乾燥したプリプレグを作製した。次にこのプリプレグを4枚重ね170℃3MPa120分加熱、加圧して積層板を得た。

【0022】得られた積層板について、誘電率、誘電正接、切削加工性及び170℃の恒温槽に0.5時間保持（E-0.5/170）前後における寸法変化率を調べた。その結果を表1に示す。表1から、本発明の積層板は、誘電正接が小さく、切削加工性及び寸法安定性共に良好であるが、比較例1の積層板は誘電正接が大きく、比較例2の積層板は切削加工性が悪く、また、寸法変化も大きくなっていることがわかる。

【0023】

【表1】

項目	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
板厚 (mm)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
誘電率	10	10	10	10	4.7
誘電正接	0.006	0.007	0.015	0.005	0.018
切削加工性	○	○	○	×	○
寸法変化率 (%)	0.018	0.019	0.018	0.045	0.015

【0024】

【発明の効果】本発明で得られる高誘電率積層板は従来

の高誘電率積層板に比べ、誘電正接が小さく、切削加工性が良好であり、寸法安定性が小さい特徴がある。ま

た、本発明による積層板は通常の積層板の製造設備で生産が可能でありさらに通常の積層板と同様に穴明け、め

つき、半田処理等の後加工が可能であることから工業的な誘電率の高いプリント配線板の製造に好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	N J Q		C 0 8 L 63/00	N J Q
	N K T			N K T
H 0 5 K 1/03	6 1 0	7511-4E	H 0 5 K 1/03	6 1 0 B
		7511-4E		6 1 0 L